

PUB-NO: DE003623261A1  
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3623261 A1  
TITLE: Process for producing microscreens from  
polyvinylidene fluoride  
PUBN-DATE: January 21, 1988

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
BRANDT, REINHARD PROF DR DE  
VATER, PETER DR DE

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
BRANDT REINHARD DE  
VATER PETER DR DE

APPL-NO: DE03623261

APPL-DATE: July 10, 1986

PRIORITY-DATA: DE03623261A ( July 10, 1986)

INT-CL (IPC): B29D031/00, B29C059/16 , B29C069/00

EUR-CL (EPC): B01D029/01 ; B01D029/11, B01D067/00 , B01D071/34 ,  
B26F001/31 , B29C071/04 , B29D031/00

US-CL-CURRENT: 216/58, 216/62 , 216/87

#### ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> Heavy-ion bombardment of an extremely heat-resistant and chemically resistant plastic film of polyvinylidene fluoride, with subsequent etching, is used to produce microscreens.

These microscreens are typical nuclear track filters with well-defined holes.

The hole size may be optimally selected between 0.1  $\mu$ m and 50  $\mu$ m; the hole size depends on the etching conditions, in particular on the etching, and on the etching temperature. These nuclear trace filters of polyvinylidene fluoride are intended to be very useful in environmental protection under

extreme  
conditions.

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(11) DE 3623261 A1

(51) Int. Cl. 4:  
**B 29 D 31/00**  
B 29 C 59/16  
B 29 C 69/00

(21) Aktenzeichen: P 36 23 261.0  
(22) Anmeldetag: 10. 7. 86  
(23) Offenlegungstag: 21. 1. 88

DE 3623261 A1

(71) Anmelder:

Brandt, Reinhard, Prof. Dr.; Vater, Peter, Dr., 3550  
Marburg, DE

(72) Erfinder:

gleich Anmelder

(54) Verfahren zur Herstellung von Mikrosieben aus Polyvinylidenfluorid

Durch Schwerionenbeschuß einer extrem hitze- und chemikalienbeständigen Plastikfolie aus Polyvinylidenfluorid mit anschließender Ätzung werden Mikrosiebe hergestellt. Diese Mikrosiebe sind typische Kernspurfilter mit wohldefinierten Löchern. Die Lochgröße kann beliebig zwischen 0.1  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$  gewählt werden, die Lochgröße hängt von den Ätzbedingungen, insbesondere der Ätzung, sowie der Ätztemperatur ab. Diese Kernspurfilter aus Polyvinylidenfluorid sollen im Umweltschutz unter extremen Bedingungen sehr nützlich sein.

DE 3623261 A1

## Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung eines folienförmigen Mikrosiebes aus Polyvinylidenfluorid, das eine Vielzahl von Löchern mit einem Radius zwischen 0.1 und 50 µm aufweist, wobei zur Erzeugung der Löcher die Polyvinylidenfluoridfolie zunächst mit Strahlungspartikeln beschossen und anschließend mit einem Ätzmedium behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Strahlungspartikel Ionen mit einem Atomgewicht von mindestens 10 u ("u" ist die atomare Masseneinheit) und einer Energie zwischen 2 und 100 MeV/u eingesetzt wird.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines folienförmigen Mikrosiebes aus Polyvinylidenfluorid, das eine Vielzahl von Löchern mit einem Radius zwischen 0.1 und 50 µm aufweist, wobei zur Erzeugung der Löcher die Polyvinylidenfluoridfolie zunächst mit Strahlungspartikeln beschossen und anschließend einem Ätzmedium ausgesetzt wird.

Ein solches Verfahren ist als "Particle-Track-Etching-Verfahren" beispielsweise aus "Science, Vol. 178 (1972), Seiten 255 bis 263" bekannt. Bei diesem bekannten Verfahren werden als Strahlungspartikel Spaltprodukte eingesetzt.

Mit Spaltprodukten lassen sich jedoch nur Folien bis max. 10 µm Dicke perforieren. Dieses Verfahren wurde bisher für die Herstellung von nicht fluoridhaltigen Kunststoffmembranen (Mikrosiebe) angewendet. Solche aus nicht fluoridhaltigen Kunststofffolien hergestellten Mikrosiebe sind kommerziell erhältlich. Ihre Löcher haben einen definierten Radius zwischen 0.1 und 7 nm und sind durch Beschuß mit Spaltprodukten einer Massenzahl > 30 u ("u" ist die atomare Masseneinheit) und anschließender Ätzung mit einer Lauge eingebracht worden.

Diese bekannten, aus nicht fluoridhaltigen Kunststoffen bestehenden Mikrosiebe weisen jedoch nur eine äußerst begrenzte Beständigkeit gegenüber Säuren, Laugen und hohen Temperaturen auf.

Es ist daher wünschenswert, mechanisch stabile und gegen Säure-, Laugen und Temperatureinwirkung resistente Mikrosiebe zur Verfügung zu haben.

Es wurde auch bereits vorgeschlagen, Membranen (Mikrosiebe) aus einem sterilisierten Material, z.B. einem Dielektrikum, herzustellen, indem zunächst durch Laser- bzw. Elektronen- oder Ionenstrahlen in die Folien Löcher in einheitlichen Abständen gebohrt werden und danach diese Löcher durch Beschichtung auf die gewünschte Porengröße verkleinert werden (DE-OS 26 58 405). Demgegenüber besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, das eingangs benannte "Particle-Track-Etching-Verfahren" so zu verbessern, daß auch mit diesem relativ einfachen Verfahren Mikrosiebe mit den gewünschten medizinischen und chemischen Eigenschaften herstellbar sind.

Sodann wurde vorgeschlagen, Folien aus anorganischem Material, insbesondere Glimmer, zu verwenden. Diese Aufgabe wird durch die folgenden Merkmale des alten Patentanspruchs (DE 27 08 641) gelöst:

Durch die Foliendicke von 40 – 100 µm wird nur eine geringe Stabilität bei Glimmer erreicht.

Durch die Verwendung von Schwerionen, wie sie im Kennzeichen definiert sind, anstelle von Spaltprodukten, ist das "Particle-Track-Etching-Verfahren" auch auf

Glimmerfolien bis zu 100 Vm anwendbar. Die Ionen der erforderlichen Masse und Energie werden in Schwerionenbeschleunigern erzeugt.

Ein geeignetes Ätzmedium für Glimmerfolien ist Flußsäure.

Die Größe der Löcher hängt im wesentlichen von der Wahl des Ätzmediums und von der Dauer der Exposition ab.

Die hergestellten Mikrosiebe aus Glimmer werden auch von aggressiven Ätzmedien nicht angegriffen und können vor allem auch erhöhten Temperaturen bis ungefähr 700°C ohne Formveränderung oder Rißbildung standhalten.

Die bisher hergestellten folienförmigen Mikrosiebe aus Glimmer haben jedoch einen entscheidenden Nachteil: Sie sind mechanisch nicht stabil, sondern leicht zerbrechlich. Sie konnten sich bisher in der Technik nur in sehr begrenztem Umfang durchsetzen.

Deshalb wird in diesem Patent als Ausgangsmaterial die fluorhaltige Kunststofffolie Polyvinylidenfluorid eingesetzt.

Durch Folienstärken zwischen 5 µm bis 1000 µm kann je nach Anwendungsart eine hinreichende mechanische Stabilität erreicht werden.

Durch die Verwendung von Schwerionen, wie sie im Kennzeichen definiert sind, anstelle von Spaltprodukten, ist das "Particle-Track-Etching-Verfahren" auch auf Polyvinylidenfluorid-Kunststofffolien bis zu 1000 µm anwendbar. Die Ionen der erforderlichen Masse und Energie werden in Schwerionenbeschleunigern erzeugt.

Ein geeignetes Ätzmedium ist Kalilauge, versetzt mit KMnO<sub>4</sub> als Oxidationsmittel. Die Temperatur sollte über 50°C liegen, um die Ätzdauer nicht zu sehr auszudehnen.

Die Größe der Löcher hängt im wesentlichen von der Wahl des Ätzmediums, der Ätztemperatur und von der Dauer des chemischen Ätzvorganges ab. Die erfindungsgemäß hergestellten Mikrosiebe aus Polyvinylidenfluorid werden auch von aggressiven Ätzmedien

nicht angegriffen und können vor allem bei erhöhten Temperaturen bis ungefähr 400°C ohne Zersetzungsscheinungen eingesetzt werden.